

WEST



Generate Collection

Print

L1: Entry 1 of 2

File: JPAB

Jan 21, 1997

PUB-NO: JP409022891A  
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 09022891 A  
TITLE: DEVICE AND METHOD FOR WET PROCESS

PUBN-DATE: January 21, 1997

## INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

OMI, TADAHIRO

KIKUYAMA, HIROHISA

MIYASHITA, MASAYUKI

IZUMI, HIROTO

*MPEP  
2/1/97*

## ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

FUKADA JUNKO

APPL-NO: JP07171230

APPL-DATE: July 6, 1995

INT-CL (IPC): H01 L 21/304; H01 L 21/306; H01 L 21/308

## ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a wet processing device which can evenly perform etching and cleaning with time.

SOLUTION: A wet processing device is provided with two tanks of a chemical making-up tank 1 and a composition adjusting tank 2 and a chemical in a chemical tank 3 having a changed composition is maintained at a prescribed composition by supplying a composition adjusting chemical to the chemical tank 3 from the composition adjusting tank 2. When the hydrofluoric acid (HF) concentration and ammonium fluoride (NH<sub>4</sub>F) concentration of the chemical are respectively set at <math>\leq 0.1\text{wt.}\%</math> and <math>\leq 30\text{wt.}\%</math>, the composition of the chemical in the tank 3 can be adjusted roughly even when only pure water is supplied to the tank 3.

COPYRIGHT: (C)1997, JPO

**WEST****End of Result Set**

Generate Collection

Print

L1: Entry 2 of 2

File: DWPI

Jan 21, 1997

DERWENT-ACC-NO: 1997-142760

DERWENT-WEEK: 199713

COPYRIGHT 2003 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Wet processing appts used in LSI device mfr - in which composition of chemical contained in first tank is maintained at predetermined level by adding liquid for composition adjustment from second tank

PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE

CODE

FUKADA J

FUKAI

PRIORITY-DATA: 1995JP-0171230 (July 6, 1995)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 09022891 A	January 21, 1997		007	H01L021/304

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DATE	APPL-NO	DESCRIPTOR
JP 09022891A	July 6, 1995	1995JP-0171230	

INT-CL (IPC): H01 L 21/304; H01 L 21/306; H01 L 21/308

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 09022891A

BASIC-ABSTRACT:

The appts consists of a first tank (1) and a second tank (2) provided at a predetermined position from the first tank. The chemical used for etching or cleaning is filled in the first tank. The liquid used to vary the composition of the chemical, is stored in second tank.

The composition of the chemical is maintained at predetermined level, by adding the liquid from the second tank. Generally, water is added to change the composition when the density of the NH4F, hydrofluoric acid used for etching are less than 30% by weight at and 0.1% by weight respectively.

ADVANTAGE - Maintains composition of chemical constant always. Enables to perform uniform cleaning.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.3/4

TITLE-TERMS: WET PROCESS APPARATUS LSI DEVICE MANUFACTURE COMPOSITION CHEMICAL CONTAIN FIRST TANK MAINTAIN PREDETERMINED LEVEL ADD LIQUID COMPOSITION ADJUST SECOND TANK

DERWENT-CLASS: L03 U11

CPI-CODES: L04-C07C; L04-D;

EPI-CODES: U11-C06A1B; U11-C07B;

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: 1712U; 1946U

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1997-045572

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N1997-118260

(19)日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-22891

(43)公開日 平成9年(1997)1月21日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 21/304	3 4 1		H 0 1 L 21/304	3 4 1 T 3 4 1 L
21/306			21/308	G
21/308			21/306	J

審査請求 未請求 請求項の数15 O L (全 7 頁)

(21)出願番号 特願平7-171230

(22)出願日 平成7年(1995)7月6日

(71)出願人 595097092

深田 純子

大阪府大阪市西区西本町2丁目3番6号

橋本化成株式会社内

(72)発明者 大見 忠弘

宮城県仙台市青葉区米ヶ袋2の1の17の301

(72)発明者 菊山 裕久

大阪府大阪市西区西本町2丁目3番6号橋

本化成株式会社内

(74)代理人 弁理士 福森 久夫

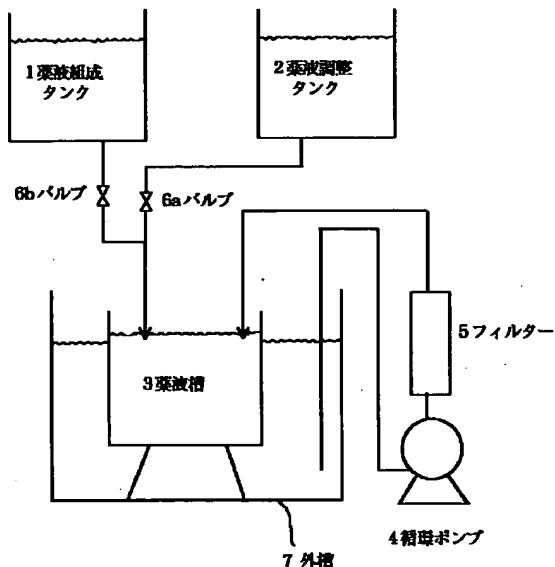
最終頁に続く

## (54)【発明の名称】 ウエットプロセス装置及び方法

## (57)【要約】

【課題】 エッチング、クリーニングを経時的にも均一に行うことが可能なウエットプロセス装置を提供すること。

【解決手段】 薬液組成タンクと組成調整用タンクの2つのタンクを備え、所定位置に設置された薬液槽に、組成調整用タンクから組成調整用薬液を供給することにより組成変化した該薬液槽中の薬液を所定の薬液組成に維持するようにしたことを特徴とする。特に、フッ化水素酸(HF)の濃度が0.1重量%以下であり、フッ化アンモニウム(NH<sub>4</sub>F)の濃度が30重量%以下とした場合には薬液の組成調整はほぼ純水のみで足りる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 薬液組成タンクと組成調整用タンクの2つのタンクを備え、所定位置に設置された薬液槽に、組成調整用タンクから組成調整用薬液を供給することにより組成変化した該薬液槽中の薬液を所定の薬液組成に維持するようにしたことを特徴とするウェットプロセス装置。

【請求項2】 前記薬液は、エッチング用又はクリーニング用の薬液であることを特徴とする請求項1記載のウェットプロセス装置。

【請求項3】 前記薬液が、フッ化水素酸、バッファードフッ酸、フッ化水素酸-過酸化水素水、フッ酸-硝酸、フッ酸-ヨウ素酸の少なくとも1つから構成されていることを特徴とする請求項1又は請求項2記載のウェットプロセス装置。

【請求項4】 組成調整用タンクの組成調整用薬液は、フッ化水素酸、バッファードフッ酸、フッ化水素酸-過酸化水素水、フッ酸-硝酸、フッ酸-ヨウ素酸、超純水の少なくとも1つから構成される請求項1乃至請求項3のいずれか1項に記載のウェットプロセス装置。

【請求項5】 フッ化水素酸(HF)の濃度が0.1重量%以下であり、フッ化アンモニウム(NH<sub>4</sub>F)の濃度が30重量%以下であることを特徴とする請求項1乃至請求項4のいずれか1項に記載のウェットプロセス装置。

【請求項6】 温度、湿度、クリーンエア風量が制御された雰囲気下に設置されていることを特徴とする請求項1乃至請求項5のいずれか1項記載のウェットプロセス装置。

【請求項7】 前記薬液槽内の薬液の濃度を測定するための薬液濃度測定器を設けたことを特徴とする請求項1乃至請求項6のいずれか1項に記載のウェットプロセス装置。

【請求項8】 薬液槽内の薬液の液面の上方に水平方向の気流を形成するための手段を設けたことを特徴とする請求項1乃至7のいずれか1項記載のウェットプロセス装置。

【請求項9】 前記気体の相対湿度を70%以上に制御するための手段を設けたことを特徴とする請求項8記載のウェットプロセス装置。

【請求項10】 所定位置に設置された薬液槽に、組成調整用タンクから組成調整用薬液を供給することにより組成変化した該薬液槽中の薬液を所定の薬液組成に維持するようにしたことを特徴とするウェットプロセス方法。

【請求項11】 温度、湿度、クリーンエア風量が制御された雰囲気下においてウェットプロセスを行うことを特徴とする請求項10記載のウェットプロセス方法。

【請求項12】 薬液槽内の薬液の液面の上方に水平方向の気流を形成し、かつ、前記気流の相対湿度を70%

以上とすることを特徴とする請求項10又は11記載のウェットプロセス方法。

【請求項13】 前記薬液が、フッ化水素酸、バッファードフッ酸、フッ化水素酸-過酸化水素水、フッ酸-硝酸、フッ酸-ヨウ素酸の少なくとも1つから構成されていることを特徴とする請求項10又は請求項12記載のウェットプロセス装置。

【請求項14】 組成調整用タンクの組成調整用薬液は、フッ化水素酸、バッファードフッ酸、フッ化水素酸-過酸化水素水、フッ酸-硝酸、フッ酸-ヨウ素酸、超純水の少なくとも1つから構成される請求項13に記載のウェットプロセス装置。

【請求項15】 薬液が、フッ化水素酸(HF)の濃度が0.1重量%以下であり、フッ化アンモニウム(NH<sub>4</sub>F)の濃度が30重量%以下であることを特徴とする請求項10乃至14のいずれか1項記載のウェットプロセス装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、例えば、LSI製造工程において、制御された雰囲気下で行われるウェットエッチング・クリーニング工程で薬液の蒸発等に伴う薬液組成変化や薬液使用による薬液組成劣化による組成変化を組成調整用薬液を補給することにより薬液組成を一定にし完全に制御されたエッチング・クリーニングを可能にするウェットプロセス装置に関する。

## 【0002】

【従来の技術】LSI製造プロセスにおけるウェットエッチング・クリーニング工程で用いられる薬液は通常、温度・湿度・風量を制御されたクリーンドラフト内に設置されたエッチングバス(薬液槽)中で使用される。エッチングバスの開口面積は通常6インチウエハ25枚がセットされたカセットが十分に浸漬できる大きさであり、また8インチウエハの場合は更に大きくなっている。その表面積からの水分あるいは薬液組成の蒸発は無視できない。時間と共に薬液組成が変化し、ウエハ処理が一定処理時間に達した際、薬液全量を交換しなければならなかった。

【0003】しかしながら今後ウエハサイズが大きくなりエッチングバスの容量が大きくなれば使用薬液量が増大し、廃棄する薬液量も増大することになる。

【0004】また、今後集積度が上がりプロセスが複雑化するにつれて一層プロセスの安定化のための精密な濃度管理が必要となる。また薬液の交換頻度も増加することが予測されるが、このような方法では資源の有効利用も含め多くの問題点がある。

【0005】例えば、薬液組成がHF:0.1%, NH<sub>4</sub>F:40%のバッファードフッ酸(BHF)の場合、熱酸化膜に対するエッチングレートが25℃で1.6nm/minである。しかしこのような薬液を湿度40

%、雰囲気温度25℃の環境下で3日間放置するとエッチングレートが4.2nm/minと約2.6倍に増加する。このような環境で変化する薬液は今後の半導体プロセスにおいて使用は不可能である。

【0006】また半導体プロセスの一部ではエッチング工程の前処理としてウエハ表面を親水処理する工程がある。このような工程で前処理されたウエハ表面は前処理液（通常超純水に界面活性剤を添加した処理液）でその全面が濡れているため、エッチングバスへ処理液の持ち込みが発生する。例えば約0.6g/6インチウエハ程度の持ち込みがあった場合、1000枚処理すると600gの持ち込みがありエッチング液（薬液）が希釈されてしまう。薬液15kgの場合は0.1%HFは0.095%HFになってしまう。半導体量産工場の場合、ウエハ1000枚は1日程度で処理しうる枚数である。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は薬液の交換頻度が少なくすみ、かつ、エッチング、クリーニングを経時的にも均一に行うことが可能なウェットプロセス装置を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明のウェットプロセス装置は、薬液組成タンクと組成調整用タンクの2つのタンクを備え、所定位置に設置された薬液槽に、組成調整用タンクから組成調整用薬液を供給することにより組成変化した該薬液槽中の薬液を所定の薬液組成に維持するようにしたことを特徴とする。

【0009】本発明のウェットプロセス方法は、所定位置に設置された薬液槽に、組成調整用タンクから組成調整用薬液を供給することにより組成変化した該薬液槽中の薬液を所定の薬液組成に維持するようにしたことを特徴とする。

【0010】

【発明の実施の形態】ここで、薬液としては、エッチング用薬液、クリーニング用薬液が好適に用いられる（請求項2）。特にエッチング用薬液の場合、薬液槽中の薬液の濃度・組成は例えばエッチングレートに大きな影響を与えるため、精密な管理が要求されるからである。

【0011】また、より具体的には、例えば、フッ化水素酸とフッ化アンモニウム水溶液の混合液（以下「バッファードフッ酸」と呼ぶ）、フッ化水素酸と過酸化水素水の混合液及びフッ化水素酸、フッ化水素酸と硝酸の混合液、フッ化水素酸とヨウ素酸の混合液が好適に用いられる（請求項3）。

【0012】これらの薬液は、主に、シリコン酸化膜のエッチングやシリコン表面のクリーニングに用いられるが、今後LSI工程における酸化膜厚は3~10nmと極めて薄い膜になってくる。この場合サイドエッチングやオーバーエッチングを抑制し可能な限りジャストエツ

にはウェットプロセスにおいては薬液組成を完全にコントロールする事が重要である。

【0013】一方、組成調整用薬液としては、薬液槽中の薬液の濃度を所望の濃度に調整しえるものであればよく、例えば、フッ化水素酸、バッファードフッ酸、フッ化水素酸-過酸化水素水、フッ酸-硝酸、フッ酸-ヨウ素酸、超純水の少なくとも1つから構成されることが好ましい（請求項4）。

【0014】（請求項6、請求項11）本発明者は、ウェットプロセス装置が設置される雰囲気（例えばクリーンドラフト）内の温度・湿度・風量を一定にし、薬液の組成変化量を求めた。その結果、クリーンドラフト内の温度・湿度・風量を制御することにより薬液の組成変化が決定することを見いだした。そして、クリーンドラフト内の温度・湿度・風量を一定にしておけば、組成変化した成分を常時もしくは一定時間毎に一定量供給することにより常に初期の薬液組成を維持することが可能になり、安定したエッチング-クリーニングができることも見いだした。

【0015】なお、濃度測定は濃度測定器を設置してモニターし、モニターからの信号に基づき薬液補給するようにしても良い。

【0016】薬液組成を管理する上で問題になるのはクリーンドラフト内の温度、クリーンエア風量、湿度及び薬液温度である。また、反応による薬液（全体あるいはその組成物）の消費、あるいは最近シリコン表面やレジスト表面のマスク材との濡れ性を向上させ微細パターン

のエッチングやウエハ表面ラフネスの抑制等の目的で界面活性剤が添加する場合が増加している。この際、ウエハやウエハカセットに付着することによる薬液の持ち込みおよび持ち出しによる液組成の変化が生じる。

【0017】一般に、薬液には、界面活性剤が添加される。そこで、界面活性剤の添加濃度を0~800ppmとし、この界面活性剤が薬液全体あるいは薬液の一部組成物の蒸発に影響しているかどうかを確かめた。使用した薬液はフッ化水素酸（HF）0.5重量%、フッ化アンモニウム（NH<sub>4</sub>F）20重量%のバッファードフッ酸に界面活性剤を0, 200, 300, 400, 500及び800ppm添加し15時間後、70時間後の薬液の蒸発量を測定した。その結果界面活性剤添加濃度には影響されず放置時間のみに依存した結果が得られた（図1）。

【0018】また、本発明においてバッファードフッ酸中のNH<sub>4</sub>F濃度が蒸発速度に与える影響を調べた。薬液組成は超純水と数種類のバッファードフッ酸（①HF：0%、NH<sub>4</sub>F：20%、②HF：0%、NH<sub>4</sub>F：40%）を用いた。

【0019】その結果、NH<sub>4</sub>F濃度が30重量%を超えると薬液の蒸発量は少ないが、薬液の組成割合の変化する。従って、元の組成に戻すことが困難である。

【0020】それに対し、HF濃度が0.1重量%以上で、NH<sub>4</sub>F濃度が30重量%以下の場合は、蒸発量が多いが、組成割合の変動は少ない（すなわち、蒸発成分の多くは水分と考えられる。）。従って、元の組成に復帰させることが極めて容易である。従って、HF濃度が0.1重量%以上で、NH<sub>4</sub>F濃度が30重量%以下の薬液とした場合には（請求項5、請求項15）、消費分を補うために、薬液組成タンク1から、薬液を補充するとともに、蒸発成分（主に水分）を薬液調整タンク2から補給すれば容易に必要な組成の薬液に戻すことができる。

【0021】

【実施例】本発明の技術的な内容をより明確ならしめる為に代表的な例を挙げて以下に実施例として例示する。

【0022】（実施例1）図3に、本発明に係るウェットプロセス装置の実施例を示す。

【0023】本例では、薬液組成タンク1と組成調整用タンク2の2つのタンクを備え、所定位置に設置された薬液槽3に、組成調整用タンク2から組成調整用薬液を供給することにより組成変化した薬液槽3中の薬液を所定の薬液組成に維持するようにした。

【0024】なお、図3において、7は外槽であり、薬液槽3からオーバーフローした薬液を受ける。外槽7の薬液は、循環ポンプ4によりフィルター5を介して薬液槽3に戻される。

【0025】6a、6bはバルブである。このバルブ6a、6bは、一定時間毎に、あるいは、薬液槽3中の薬液の濃度を測定するための薬液濃度測定器（図示せず）からの信号に基づき開閉するようにしておけばよい。

【0026】本例では図3に示す装置を雰囲気制御したクリーンドラフト内に設置し、次の手順により薬液槽3内の薬液の組成の経時変化を調べた。

【0027】①バルブ6bを開とした。

【0028】②薬液組成タンク1から薬液槽3に薬液を充填した（外槽7へオーバーフローさせて充填した。）

③所定量充填後バルブ6bを閉とした。

【0029】④循環ポンプ4を作動し、フィルターを通して薬液を循環処理した。

【0030】⑤薬液槽3から薬液を少量サンプリングし、組成を分析した（このときの濃度が初期濃度である）。

【0031】⑥24時間循環後再び薬液をサンプリングし組成分析した。組成分析結果を表1に示す。

【0032】

【表1】

No	初期組成 (%)			24時間経過後の液組成 (%)		
	HF	NH <sub>4</sub> F	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	HF	NH <sub>4</sub> F	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
1	0.50	0	0	0.51	0	0
2	0.50	0	3.1	0.51	0	3.2
3	2.55	20.14	0	2.66	21.10	0
4	0.08	40.22	0	0.15	40.10	0

エッチングバス容量：10L

湿度：69%

薬液組成の経時変化量に関しては雰囲気によって大きく影響されるが、以下に示す式を用いる事で、蒸発量を判断することができる。さらに詳細に調査するためには、濃度管理モニターとして濃度測定器を設置しても良い。

【0033】以下にバッファードフッ酸の場合の蒸発速度測定の一例を示す。

【0034】蒸発速度式（バッファードフッ酸の場合）  
バッファードフッ酸中のNH<sub>4</sub>F濃度：X%

雰囲気湿度：69%

蒸発速度  $V = 7.0146 \times 0.311 e^{(-0.671X)}$  (g/min·m<sup>2</sup>)

雰囲気湿度：40%

蒸発速度  $V = 7.0146 \times 0.290 e^{(-0.671X)}$  (g/min·m<sup>2</sup>)

蒸発速度Vは一般的に、次の式で表すことができる。

【0035】

$V = 7.0146 \times a e^{(-0.671X)}$  (g/min·m<sup>2</sup>)

aは雰囲気で決まる定数

従って、装置が設置された雰囲気においてaを具体的に求めれば、Vを知ることができるため、一定時間ごとに、上式による蒸発量に見合った量の組成調整用薬液を組成調整用タンク2から補給してやればよい。

【0036】特に、フッ化水素酸の濃度を0.1重量%以下、フッ化アンモニウムの濃度を30重量%以下とした場合には、組成調整用薬液としては純水のみで足りる。

（実施例2）薬液組成の経時変化は雰囲気以外にも大きく影響を受ける場合がある。

【0037】ウェハプロセスで薬液槽からウェハを引き上げる場合、ウェハ表面に薬液が濡れて水洗槽及び次の槽へ持ち出される場合が発生する。この持ち出し量はウェハ表面が酸化膜（SiO<sub>2</sub>膜）等の親水性膜で覆われている場合は顕著である。6インチウェハの場合は0.6g/1枚程度の持ち出しがある。

【0038】また、界面活性剤添加の薬液を使用すればベアシリコンウェハを使用しても同等の持ち出し量になる。この場合は薬液組成の変化よりむしろ薬液量の低下

が発生する。

【0039】以下の条件(A)でエッチングを行った。エッチング後における薬液の組成変化等を(B)に示す。

【0040】(A)エッチング条件

HF濃度: 4%

NH<sub>4</sub>F濃度: 20%

初期重量: 20kg

薬液槽中の薬液の表面積: 800cm<sup>2</sup>

持ち出し量: 0.6g/6インチウエハ1枚

処理バッチ: 100バッチ(250枚)

SiO<sub>2</sub>露出率: 20%

エッチング深さ: 10nm

経過時間: 10時間

雰囲気湿度: 40%

蒸発速度: 0.28(g/min·m<sup>2</sup>)

(B)組成変化等

HF: 4.00%→4.02%

NH<sub>4</sub>F: 20.00%→20.14%

重量変化: 20kg→18.36kg

バッファードフッ酸のエッチング工程のパラメータ

HF初期濃度 a (%)

NH<sub>4</sub>F初期濃度 b (%)

薬液初期重量 W (g)

薬液槽中の薬液表面積 S (m<sup>2</sup>)

SiO<sub>2</sub>露出率 E (%)

エッチング深さ D (nm)

処理バッチ B (バッチ、1バッチ25枚)

持ち出し量 C (g/バッチ)

蒸発速度 V (g/min·m<sup>2</sup>)

経過時間 T (min)

経過時間T後における薬液の組成濃度は次の式により表すことができる。

【0045】HF濃度

$\{(W a) - (1.34 \times 10^{-3} \cdot B D E) - (a B C)\} / \{W + (1.01 \times 10^{-5} B D E) - (S T V) - (B C)\} \%$

NH<sub>4</sub>F濃度

$\{(W b) - (1.24 \times 10^{-3} B D E) - (b B C)\} / \{W + (1.01 \times 10^{-5} B D E) - (S T V) - (B C)\} \%$

以上の結果より、以下の(A)に示すエッチング条件の場合には、組成濃度は以下の(B)となる。

【0046】(A)エッチング条件

HF濃度 : 0.7%

NH<sub>4</sub>F濃度 : 17%

薬液初期重量 : 20kg

薬液槽の薬液表面積 : 0.1m<sup>2</sup>

SiO<sub>2</sub>露出率 : 10%

エッチング深さ : 500nm

処理バッチ : 100バッチ(2500枚)

経過時間 : 24時間

(B)組成濃度

\* 以上のように、組成変化は微量であり、薬液重量の減少が支配的である。

【0041】この例の場合は薬液の持ち出し量が支配的であり、薬液組成はほとんど変化せず、元の薬液を補充すれば初期状態に戻つてゆく。

【0042】しかしながら蒸発速度の増加や処理バッチ量のアップが薬液組成を変化させる要因となる場合も考えられる。そのため次の実施例では種々の要素を盛り込んだ場合を検討した。

10 【0043】(実施例3) 薬液組成の経時変化は雰囲気によつて大きく影響されるが、実際のウエットエッチング工程ではエッチングによる薬液の消費、さらに薬品の持ち出し及び持ち込みがある。このような種々のパラメータを考慮し、薬液組成の変化を数式化した。

【0044】各エッチング装置の雰囲気等のパラメータを調査し、数式化する事で薬液の組成変化を類推できる。時間単位での組成変化が明らかになれば薬液組成を初期状態に戻すために必要な組成調整用薬液の供給量を決定することができるわけである。

\* 決定することができるわけである。

※HF濃度 : 0.67%

NH<sub>4</sub>F濃度 : 17.06%

従つて、上式による計算に基づき、薬液組成タンク1の他に組成調整用タンク2に所定の組成の組成調整用薬液(HF: 1.23%, NH<sub>4</sub>F: 15.95%)を調整し、一定時間毎に薬液槽3中の薬液減少分を補給して、エッチングすることにより一定条件下でのエッチング処理が可能となった。

【0047】(実施例4) 図4に本実施例を示す。

40 【0048】薬液槽3上に水平方向の気流8(水平エアーカーテン)を発生させる手段を設けたウエットプロセス装置である。

【0049】この装置は、薬液槽3内の薬液の蒸気を水平エアーカーテン8が効率よく捕集し、クリーンドラフトの総排気量を従来方式であるダウンフロー方式と比べ1/3に低減し、クリーンルーム全体のランニングコストを押さえることを実現している。

【0050】しかしながら本発明者らの実験によると水平エアーカーテン8下に設置された薬液槽3からの薬液の蒸発はダウンフロー気流下の薬液の蒸発に比べ約4倍

※50



の蒸発量であった。

【0051】従って水平エアーカーテン8下での薬品の蒸発を抑えるために、高濃度（相対湿度：70～90％）の水平エアーを吹き出すことにより水平エアーカーテン8下の湿度を上げて薬液の蒸発を抑えた。相対湿度が高い水平エアーカーテンを用いると薬液の蒸発はダウンフロー下での蒸発と同等となり、薬液の蒸発による組成の濃度変化を極力少なくすることができた。

【0052】

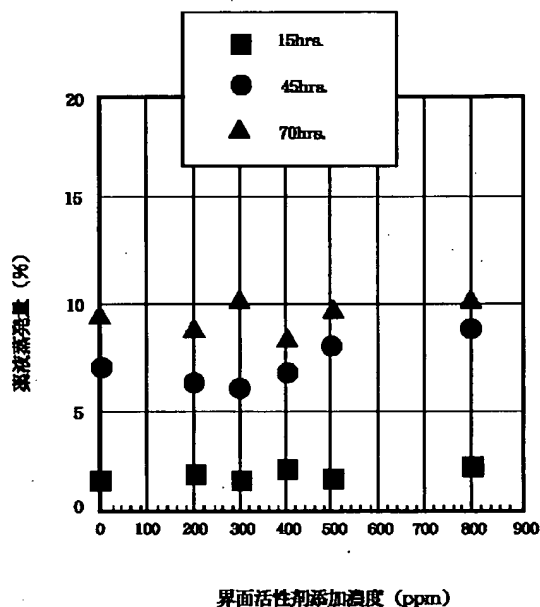
【発明の効果】本発明の装置を用い薬液組成を管理する事により常に薬液組成を一定に保つ事が可能となり、エッチング・クリーニングが均一に行われる様になった。

【図面の簡単な説明】

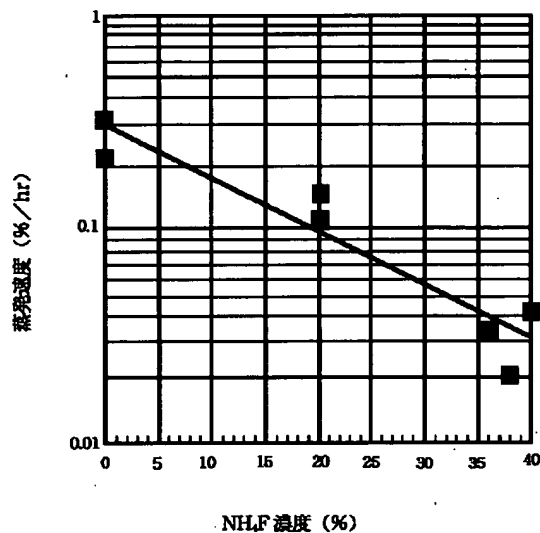
【図1】薬液中の界面活性剤濃度と薬液の蒸発量との関係を示すグラフである。

【図2】 $\text{NH}_4\text{F}$ 濃度と蒸発速度との関係を示すグラフ

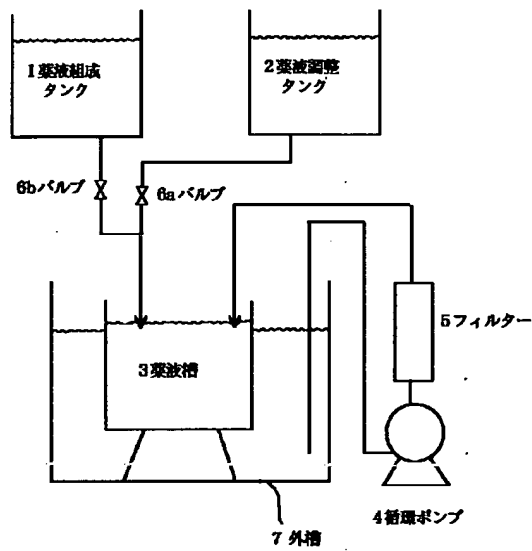
【図1】



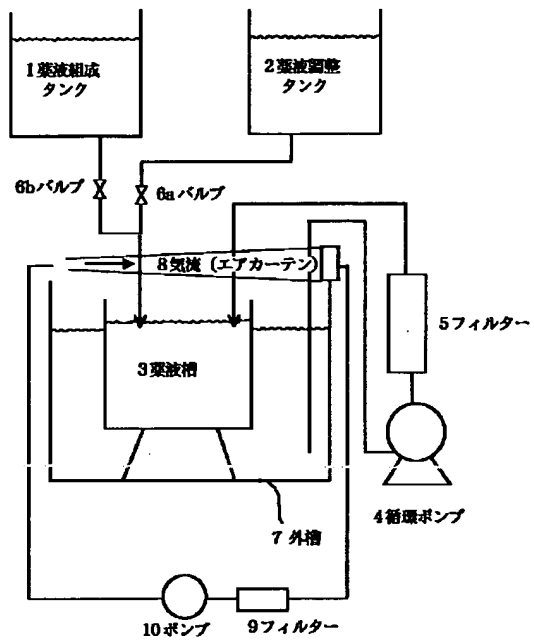
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 宮下 雅之  
大阪府大阪市西区西本町2丁目3番6号橋  
本化成株式会社内

(72)発明者 泉 浩人  
大阪府大阪市西区西本町2丁目3番6号橋  
本化成株式会社内

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

## [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] In this invention, the etching cleaning which fixed medical fluid composition and was controlled completely is related to the wet-process equipment made possible for example, in a LSI manufacturing process by supplying the medical fluid for composition adjustment for the medical fluid composition change accompanying evaporation of a medical fluid etc., or the composition change by medical fluid composition degradation by medical fluid use at the wet etching cleaning process performed under controlled atmosphere.

[0002]

[The conventional \*\*\*\*] The medical fluid used at the wet etching cleaning process in a LSI manufacture process is used all over the etching bus (medical fluid tub) usually installed in the clean draft by which temperature, humidity, and air capacity were controlled. The effective-area product of an etching bus is the size in which the cassette by which 25 6 inch wafers were usually set can fully be immersed, and, in the case of a 8 inch wafer, is still larger intermediary \*\*\*\*. Evaporation of the moisture from the surface area or medical fluid composition cannot be disregarded. When medical fluid composition changed with time and wafer processing reached the fixed processing time, the medical fluid whole quantity had to be exchanged.

[0003] However, if wafer size will become large from now on and the capacity of an etching bus becomes large, the amount of use medical fluids will increase and the amount of medical fluids to discard will also increase.

[0004] Moreover, precise concentration \*\*\*\* for stabilization of a process is further needed as a degree of integration will go up from now on and a process is complicated. Moreover, although it is predicted that the exchange frequency of a medical fluid also increases, there are many troubles also including a deployment of resources by such method.

[0005] For example, when medical fluid composition is buffered fluoric acid (BHF) which is HF:0.1% and NH<sub>4</sub>F:40%, the etching rates to a thermal oxidation film are 1.6 nm/min at 25 degrees C. However, if such a medical fluid is left for three days under the environment of 40% of humidity, and 25 degrees C of ambient temperature, an etching rate will increase by 4.2 nm/min and about 2.6 times. The medical fluid which changes in such an environment is impossible for use in a future semiconductor process.

[0006] Moreover, there is a process which carries out hydrophilic processing of the wafer front face as pretreatment of an etching process in a part of semiconductor process. Since the whole surface has got wet with pretreatment liquid (processing liquid which usually added the surfactant to ultrapure water), the drag-in of etching BASUHE processing liquid generates the wafer front face pretreated at such a process. For example, when there is drag-in about about 0.6g / 6 inch wafer, if 1000 sheets are processed, there is 600g drag-in and an etching reagent (medical fluid) will be diluted. In the case of 15kg of medical fluids, HF will turn into HF 0.095% 0.1%. In the case of a semiconductor volume-production facility, 1000 wafers are the number of sheets which can be processed in about one day.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] It aims at offering the wet-process equipment which the exchange frequency of a medical fluid is low to this invention, and it ends, and can perform etching and cleaning with time and uniformly.

[0008]

[Means for Solving the Problem] The wet-process equipment of this invention is equipped with two tanks, a medical fluid composition tank and the tank for composition adjustment, and is characterized by maintaining the medical fluid in this medical fluid tub that carried out composition change to predetermined medical fluid composition by supplying the medical fluid for composition adjustment to the medical fluid tub installed in the predetermined position from the tank for composition adjustment.

[0009] The wet-process method of this invention is characterized by maintaining the medical fluid in this medical fluid tub that carried out composition change to predetermined medical fluid composition by supplying the medical fluid for composition adjustment to the medical fluid tub installed in the predetermined position from the tank for composition adjustment.

[0010]

[Embodiments of the Invention] Here, as a medical fluid, the medical fluid for etching and the medical fluid for cleaning are used suitably (claim 2). It is because precise management is especially required since the concentration and composition of the medical fluid in a medical fluid tub have big influence on an etching rate in the case of the medical fluid for etching.

[0011] Moreover, \*\*\*\*\* of the mixed liquor of a hydrofluoric acid, the mixed liquor (it is called "buffered fluoric acid" below) of ammonium-fluoride solution and a hydrofluoric acid, and hydrogen peroxide solution and a hydrofluoric acid, a hydrofluoric acid, and a nitric acid and the mixed liquor of a hydrofluoric acid and the iodic acid are more specifically used suitably (claim 3).

[0012] Although these medical fluids are mainly used for etching of a silicon oxide, or cleaning on the front face of silicon, the oxidization thickness in an LSI process will be extremely set to 3-10nm to \*\*\*\*\* from now on. In this case, it is necessary to suppress side etching and over etching and to carry out just etching as much as possible. In order to satisfy these items, it is important to control medical fluid composition completely in a wet process.

[0013] It is desirable to, consist of at least one of hydrofluoric-acid, buffered-fluoric-acid, and hydrofluoric-acid-hydrogen peroxide solution, a fluoric acid-nitric acid, the fluoric acid-iodic acid, and the ultrapure water on the other hand that what is necessary is just what can adjust the concentration of the medical fluid in a medical fluid tub to desired concentration as a medical fluid for composition adjustment (claim 4).

[0014] (A claim 6, claim 11) this invention person fixed temperature, humidity, and air capacity within the atmosphere (for example, clean draft) in which wet-process equipment is installed, and calculated the composition variation of a medical fluid. Consequently, what composition change of a medical fluid opts for was found out by controlling the temperature, humidity, and air capacity within a clean draft. And when fixing temperature, humidity, and air capacity within a clean draft, it also found out that it became possible to always \*\*\*\* early medical fluid composition, and stable etching cleaning could be performed by carrying out constant-rate supply of the component which carried out composition change for every always or fixed time.

[0015] In addition, density measurement installs and acts as the monitor of the density measurement machine, and it may be made to carry out medical fluid supply based on the signal from a monitor.

[0016] When managing medical fluid composition, the temperature, the clean air air capacity, humidity, and medical fluid temperature within a clean draft become a problem. Moreover, the case where raise wettability with the mask material on a silicon front face or the front face of a resist consumption of the medical fluid (the whole or its constituent) by the reaction or recently, and a surfactant adds for the purpose, such as etching of a detailed pattern and suppression of wafer surface roughness, is increasing. Under the present circumstances, the drag-in of a medical fluid by adhering to a wafer or a wafer cassette and change of the liquid composition by carrying out arise.

[0017] Generally, a surfactant is added by the medical fluid. Then, addition concentration of a surfactant was set to 0-800 ppm, and this surfactant confirmed [ of the whole medical fluid or the medical fluid ]

whether evaporation of a constituent would be influenced in part. Hydrofluoric-acid (HF) 0.5% of the weight, buffered fluoric acid of 20 % of the weight of ammonium fluorides (NH<sub>4</sub>F) was attained to 0,200,300,400,500 in the surfactant, 800 ppm added, and the used medical fluid measured the evaporation of the medical fluid of after (15 hours and 70 hours). The result for which it was not influenced by surfactant addition concentration as a result, but depended only on neglect time was obtained ( drawing 1 ).

[0018] Moreover, it is \*\* BE \*\* about the influence which NH<sub>4</sub>F concentration in buffered fluoric acid has on a vapor rate in this invention. Medical fluid composition used the buffered fluoric acid (\*\*HF:0%, NH<sub>4</sub>F:20%, \*\*HF:0%, NH<sub>4</sub>F:40%) of ultrapure water and some kinds.

[0019] consequently -- although there is little evaporation of a medical fluid when NH<sub>4</sub>F concentration exceeds 30 % of the weight -- the composition rate of a medical fluid -- changing . Therefore, it is difficult to return to the original composition.

[0020] Although there is much evaporation when HF concentration is [ NH<sub>4</sub>F concentration ] 30 or less % of the weight at 0.1 % of the weight or more to it, there is little change of a composition rate (that is, many of evaporation components are considered to be moisture.). Therefore, it is very easy to make it return to the original composition. Therefore, if an evaporation component (mainly moisture) is supplied from the medical fluid adjustment tank 2 while filling up a medical fluid from the medical fluid composition tank 1, in order that HF concentration may compensate (a claim 5, a claim 15), and a consumed part with 0.1 % of the weight or more, when NH<sub>4</sub>F concentration considers as 30 or less % of the weight of a medical fluid, it can return to the medical fluid of required composition easily.

[0021]

[Example] If clear, in order to close the technical content of this invention more, a typical example is illustrated as an example below to \*\*\*\*\*.

[0022] (Example 1) The example of the wet-process equipment applied to this invention at drawing 3 is shown.

[0023] In this example, it has two tanks, the medical fluid composition tank 1 and the tank 2 for composition adjustment, and the medical fluid in the medical fluid tub 3 which carried out composition change was maintained to predetermined medical fluid composition by supplying the medical fluid for composition adjustment to the medical fluid tub 3 installed in the predetermined position from the tank 2 for composition adjustment.

[0024] In addition, in drawing 3 , 7 is an outside tub and receives the medical fluid overflowed from the medical fluid tub 3. The medical fluid of the outside tub 7 is returned to the medical fluid tub 3 through a filter 5 by the circulating pump 4.

[0025] 6a and 6b are bulbs. What is necessary is just to open and close these bulbs 6a and 6b based on the signal from the medical fluid density measurement machine (not shown) for measuring the concentration of the medical fluid in every fixed time and the medical fluid tub 3.

[0026] In this example, the equipment shown in drawing 3 was installed in the clean draft which controlled atmosphere, and the following procedure investigated aging of composition of the medical fluid in the medical fluid tub 3.

[0027] \*\* Bulb 6b was made open.

[0028] \*\* The medical fluid tub 3 was filled up with the medical fluid from the medical fluid composition tank 1 (it was made to overflow to the outside tub 7, and filled up.).

\*\* Bulb 6b after specified quantity restoration was made close.

[0029] \*\* The circulating pump 4 was operated and cycle filtration of the medical fluid was carried out through the filter.

[0030] \*\* The little sampling of the medical fluid was carried out from the medical fluid tub 3, and composition was analyzed (the concentration at this time is initial concentration).

[0031] \*\* The component analysis of the medical fluid was again sampled and carried out after 24-hour circulation. A component-analysis result is shown in Table 1.

[0032]

[Table 1]

No	初期組成 (%)			24時間経過後の液組成 (%)		
	HF	NH <sub>4</sub> F	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	HF	NH <sub>4</sub> F	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
1	0.50	0	0	0.51	0	0
2	0.50	0	3.1	0.51	0	3.2
3	2.55	20.14	0	2.66	21.10	0
4	0.08	40.22	0	0.15	40.10	0

etching bus capacity: -- 10L humidity: -- although greatly influenced according to atmosphere about the amount of aging of medical fluid composition 69%, it is using the formula shown below and evaporation can be judged In order to investigate in a detail furthermore, you may install a density measurement machine as a concentration management monitor.

[0033] An example of the vapor-rate measurement in the case of buffered fluoric acid is shown below.

[0034] Vapor-rate formula (in the case of buffered fluoric acid)

NH<sub>4</sub>F concentration [ in buffered fluoric acid ]: -- humidity [ of X-% atmosphere ]: -- 69% vapor-rate

$V = 7.0146 \times 0.311e^{(-0.671X)}$  (g/min-m<sup>2</sup>)

Humidity of atmosphere: 40% vapor-rate  $V = 7.0146 \times 0.290e^{(-0.671X)}$  (g/min-m<sup>2</sup>)

Generally a vapor rate V can be expressed with the following formula.

[0035]

$V = 7.0146 \times a e^{(-0.671X)}$  (g/min-m<sup>2</sup>)

If it asks for a concretely in the constant decided by atmosphere, therefore the atmosphere in which equipment was installed, since a can know V, it should just supply the medical fluid for composition adjustment of the amount corresponding to the evaporation by the upper formula from the tank 2 for composition adjustment for every fixed time.

[0036] When concentration of an ammonium fluoride is especially made into 30 or less % of the weight for the concentration of a hydrofluoric acid 0.1 or less % of the weight, as a medical fluid for composition adjustment, only pure water is sufficient.

(Example 2) Aging of medical fluid composition may be influenced greatly besides atmosphere.

[0037] When pulling up a wafer from a medical fluid tub in a wafer process, the case where a medical fluid is damp on a wafer front face, and it is carried out to it to a rinse tank and the following tub occurs. This amount of carrying out is remarkable when the wafer front face is being worn by hydrophilic films, such as an oxide film (SiO<sub>2</sub> film). In the case of a 6 inch wafer, there is 0.6g / carrying out of about one sheet.

[0038] Moreover, if the medical fluid of surfactant addition is used, even if it will use a raise in basic waxes silicon wafer, it becomes the equivalent amount of carrying out. In this case, the fall of the amount of medical fluids occurs rather from change of medical fluid composition.

[0039] It is etching \*\*\*\*\* at the following conditions (A). Composition change of the medical fluid after etching etc. is shown in (B).

[0040] (A) etching condition HF concentration: -- 4% NH<sub>4</sub>F concentration: -- 20% initial-mass: -- surface-area [ of the medical fluid in 20kg medical fluid tub ]: -- amount of 800cm<sup>2</sup> carrying out: -- one 0.6 g/6 inch wafer processing batch: -- 100 batches (250 sheets)

rate of SiO<sub>2</sub> exposure: -- 20% etching depth: -- 10nm elapsed time: -- 10-hour atmosphere humidity: -- 40% vapor-rate: -- 0.28 (g/min-m<sup>2</sup>)

(B) HF:4.00% -> 4.02% NH<sub>4</sub>F:20.00% -> 20.14% weight change, such as composition change : as mentioned above, composition change is a minute amount and its 18.36kg [ 20kg -> ] of reduction of a

medical fluid weight is dominant.

[0041] If the amount of carrying out of a medical fluid is dominant in the case of this example, and medical fluid composition hardly changes but the original medical fluid is filled up, it will be \*\*\*\*\* to an initial state.

[0042] However, when the increase in a vapor rate and the rise of the amount of processing batches become the factor which changes medical fluid composition, it thinks. Therefore, the following example examined the case where various elements were incorporated.

[0043] (Example 3) consumption of the medical fluid according to etching at an actual wet etching process although aging of medical fluid composition is therefore greatly affected by atmosphere -- there are carrying out of a chemical and drag-in further Change of medical fluid composition was formula-ized in consideration of such various parameters.

[0044] Composition change of a medical fluid can be guessed by investigating and formula-izing rose meter, such as atmosphere of each etching system. The amount of supply of the medical fluid for composition adjustment required if the composition change by the time basis becomes clear, in order to return medical fluid composition to an initial state can be determined.

Parameter of the etching process of buffered fluoric acid Initial concentration of HF a (%)

Initial concentration of NH<sub>4</sub>F b (%)

Medical fluid initial mass W (g)

Medical fluid surface area in a medical fluid tub S (m<sup>2</sup>)

Rate of SiO<sub>2</sub> exposure E (%)

Etching depth D (nm)

Processing batch B (a batch, one batches [ 25 ])

The amount of carrying out C (g/batch)

Vapor rate V (g/min-m<sup>2</sup>)

Elapsed time T (min)

The following formula can express the composition concentration of the medical fluid after elapsed time T.

[0045] HF concentration  $\{(W a) - () [ 1.34 \times 10^{-3} \text{ and } ] [ B ] D E - (a B C)\} / \{W + () [ 1.01 \times 10^{-5} ] B D E - (S T V) - (B C) \}$  -- from the result more than} %NH<sub>4</sub>F concentration  $\{(W b) - (1.24 \times 10^{-3} B D E) - (b B C)\} / \{W + (1.01 \times 10^{-5} B D E) - (S T V) - (B C)\}$  % In the case of the etching conditions shown in the following (A), composition concentration is set to the following (B).

[0046] (A) Etching condition HF concentration : 0.7% NH<sub>4</sub>F concentration : 17% medical fluid initial mass : Medical fluid surface area of 20kg medical fluid tub : Rate of 0.1m<sup>2</sup>Siomicron<sup>2</sup> exposure : 10% etching depth : 500nm processing batch : 100 batches (2500 sheets)

Elapsed time : 24 hour (B) composition concentration HF concentration : 0.67% NH<sub>4</sub>F concentration : Adjust the medical fluid for composition adjustment of predetermined composition (HF:1.23%, NH<sub>4</sub>F:15.95%) to the tank 2 for composition adjustment at everything but the medical fluid composition tank 1 based on calculation by 17.06%, therefore the upper formula. The medical fluid decrement in the medical fluid tub 3 was supplied for every fixed time, and the etching processing under fixed conditions was attained by \*\*\*\*\*ing.

[0047] (Example 4) this example is shown in drawing 4 .

[0048] It is wet-process equipment which established a means to generate the air current 8 (level air curtain) horizontal on the medical fluid tub 3.

[0049] The level air curtain 8 carried out the uptake of the steam of the medical fluid in the medical fluid tub 3 efficiently, and this equipment reduced the total displacement of a clean draft to one third compared with downflow 1 method which is the conventional method, and has realized pressing down the running cost of the whole clean room.

[0050] however, evaporation of the medical fluid from the medical fluid tub 3 which was installed in the bottom of the level air curtain 8 according to the experiment of this invention persons -- evaporation of the medical fluid under a downflow air current -- a ratio -- it was evaporation about 4 times BE of this

[0051] Therefore, in order to suppress evaporation of the chemical under the level air curtain 8, by

blowing off high-concentration (relative humidity : 70 - 90%) level air, the humidity under the level air curtain 8 was raised, and evaporation of a medical fluid was suppressed. When the level air curtain with high relative humidity was used, evaporation of a medical fluid was able to become equivalent to the evaporation under a downflow, and was able to lessen concentration change of composition by evaporation of a medical fluid as much as possible.

[0052]

[Effect of the Invention] By managing medical fluid composition using the equipment of this invention, it becomes possible to always keep medical fluid composition constant, and etching cleaning came to be performed uniformly.

---

[Translation done.]



\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

DESCRIPTION OF DRAWINGS

---

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the graph which shows the relation between the surfactant concentration in a medical fluid, and the evaporation of a medical fluid.

[Drawing 2] It is the graph which shows the relation between NH<sub>4</sub>F concentration and a vapor rate.

[Drawing 3] It is the \*\* type view of the wet-process equipment concerning the example of this invention.

[Drawing 4] It is the \*\* type view of the wet-process equipment concerning other examples of this invention.

[Description of Notations]

- 1 Medical Fluid Composition Tank,
- 2 Tank for Composition Adjustment,
- 3 Etching Cleaning Tub (Medical Fluid Tub),
- 4 Circulating Pump,
- 5 Filter,
- 6a, 6b Bulb
- 7 Outside Tub,
- 8 Air Current (Air Curtain),
- 9 Filter,
- 10 Pump.

---

[Translation done.]